

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP05/004627

International filing date: 16 March 2005 (16.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-079471  
Filing date: 19 March 2004 (19.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年 3月19日

出願番号 Application Number: 特願2004-079471

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

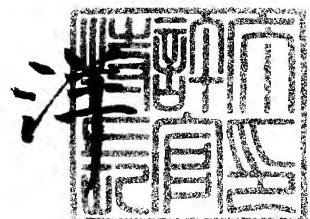
出願人 Applicant(s): 株式会社カネカ

J P 2004-079471

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

2005年 4月13日

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 B040083  
【提出日】 平成16年 3月19日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 D01F 6/92  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県高砂市米田町塙市 20-12  
【氏名】 増田 敏幸  
【特許出願人】  
【識別番号】 000000941  
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社  
【代表者】 武田 正利  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 005027  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

### 【請求項 1】

ポリアルキレンテレフタレートおよびポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルの1種以上からなるポリエステル(A)100重量部に対し、リン含有難燃剤および/または臭素含有難燃剤(B)5~30重量部、カルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物、イソシアネート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物(C)0.05~10重量部を溶融混練して得られ、固有粘度が0.5~1.4である組成物から形成された難燃性ポリエステル系人工毛髪。

### 【請求項 2】

(A) 成分が、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートよりなる群から選ばれた少なくとも1種のポリマーである請求項1記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

### 【請求項 3】

前記(A)成分が、使用済みのP E Tボトルからのリサイクル使用されるポリエチレンテレフタレートである請求項1記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

### 【請求項 4】

(B) 成分が、ホスフェート系化合物、ホスホネート系化合物、ホスフィネート系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホナイト系化合物、ホスフィナイト系化合物、ホスフィン系化合物および縮合リン酸エステル化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項1、2または3記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

### 【請求項 5】

(B) 成分が、臭素含有リン酸エステル系難燃剤、臭素化ポリスチレン系難燃剤、臭素化ベンジルアクリレート系難燃剤、臭素化工ポキシ系難燃剤、臭素化フェノキシ樹脂系難燃剤、臭素化ポリカーボネート系難燃剤、テトラブロモビスフェノールA誘導体、臭素含有トリアジン系化合物、臭素含有イソシアヌル酸系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項1、2または3記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

### 【請求項 6】

(C) 成分が、p-フェニレン-ビス-o-トリイルカルボジイミド、p-フェニレン-ビス-p-クロルフェニルカルボジイミド、エチレン-ビス-ジフェニルカルボジイミド、ポリ(4,4'-メチレンビスシクロヘキシルカルボジイミド)、ポリ(4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(ナフチレンカルボジイミド)、ポリ(p-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(m-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(メチルージイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリエチルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1、4または5記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

### 【請求項 7】

(C) 成分が、2,2'-ビス(2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-シクロヘキシル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-ベンジル-2-オキサゾリン)、2,2'-p-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-o-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-p-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-m-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-o-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-p-フェニレンビス(4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2,2'-m-フェニレンビス(4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2,2'-エチレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-テトラメチレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-テトラメチレンビス(4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2,2'-9,9'-ジフェノキシエタンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-シク

ロヘキシレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-ジフェニレンビス(2-オキサゾリン)よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1、4または5記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

#### 【請求項8】

(C) 成分が、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネートp-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリフェニルメタントリイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネートよりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1、4または5記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

#### 【請求項9】

前記難燃性ポリエステル系繊維が、非捲縮生糸状である請求項1～8のいずれかに記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

#### 【請求項10】

前記難燃性ポリエステル系繊維が、原着されている請求項1～9のいずれかに記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

#### 【請求項11】

単繊維纖度が10～100d texである請求項1～10のいずれかに記載の難燃性ポリエステル系人工毛髪。

【書類名】明細書

【発明の名称】難燃性ポリエステル系人工毛髪

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエステルにリン含有難燃剤および／または臭素含有難燃剤とカルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物、イソシアネート化合物のよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を溶融混練して得られる組成物から形成された難燃性ポリエステル系人工毛髪用纖維に関する。さらに詳しくは、紡糸加工性に優れ、耐熱性、強伸度などの纖維物性を維持し、カール保持力、アイロンセット性に優れた難燃性ポリエステル系人工毛髪に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルからなる纖維は、高融点、高弾性率で優れた耐熱性、耐薬品性を有していることから、カーテン、敷物、衣料、毛布、シーツ地、テーブルクロス、椅子張り地、壁装材、人工毛髪、自動車内装資材、屋外用補強材、安全ネットなどに広く使用されている。

【0003】

一方、かつら、ヘアーウィッグ、付け毛、ヘアーバンド、ドールヘアなどの頭髪製品においては、従来、人毛や人工毛髪（モダクリル纖維、ポリ塩化ビニル纖維）などが使用されてきている。しかし、人毛の提供は困難になってきており、人工毛髪の重要性が高まっている。人工毛髪素材として、難燃性の特長を生かしてモダクリルが多く使用されてきたが、耐熱温度の点では不十分であった。近年になり、耐熱性に優れるポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルを主成分とする纖維を用いた人工毛髪纖維が提案されるようになってきた。しかしながら、人工毛髪素材として使用するにあたっては、安全性の観点から難燃性付与が必要となってきている。従来のポリエステル纖維は、易燃性であるため、ポリエステル纖維の難燃性を向上させようとする試みは種々なされており、たとえばリン原子を含有する難燃性モノマーを共重合させたポリエステルからの纖維にする方法や、ポリエステル纖維に難燃剤を含有させる方法などが知られている。

【0004】

前者の難燃性モノマーを共重合させる方法としては、たとえば、リン原子が環員子となつていて熱安定性の良好なリン化合物を共重合させる方法（特許文献1）、また、カルボキシホスフィン酸を共重合させる方法（特許文献2）、ポリアリレートを含むポリエステルにリン化合物を配合または共重合させる方法（特許文献3）などが提案されている。前記難燃化技術を人工毛髪に適用したものとしては、たとえばリン化合物を共重合させたポリエステル纖維が提案されている（特許文献4）。しかしながら、人工毛髪には高い耐燃性が要求されるため、これらの共重合ポリエステル纖維を人工毛髪に使用するには、その共重合量を多くしなければならず、その結果、ポリエステルの耐熱性が大幅に低下し、溶融紡糸が困難になったり、火炎が接近した場合、着火・燃焼はしないが、溶融・ドリップするという別の問題が発生する。

【0005】

一方、後者の難燃剤を含有させる方法としては、ポリエステル纖維に、微粒子のハロゲン化シクロアルカン化合物を含有させる方法（特許文献5）、臭素原子含有アルキルシクロヘキサンを含有させる方法（特許文献6）などが提案されている。前記ポリエステル纖維に難燃剤を含有させる方法では、充分な耐燃性を得るために、含有処理温度を150℃以上の高温にすることが必要であったり、含有処理時間を長時間にする必要があつたり、あるいは大量の難燃剤を使用しなければならないといった問題があり、纖維物性の低下や生産性の低下、製造コストがアップするなどの問題が発生する。

【0006】

一方、最近では資源の再利用、環境保護の観点から廃棄されたポリエステル製品を回収し、再利用することが必要であり、特にポリエステルの使用量が多く、今後も使用量の増

大が見込まれるポリエチレンテレフタレートを使用した食料用液体用ボトルは回収再利用する価値のある製品であり、実際にその試みが始まられている。これら回収されたポリエステルを製糸して纖維化する際、該ポリエステル中に含有される添加物、異物等の不純物により、衣料用纖維の製糸の際に通常行われる破断伸度が30%となるような延伸工程においては糸切れが多発し操業性が著しく低下するため、回収されたポリエステルから汎用性のある衣料用マルチフィラメントを製糸することは困難であった。纖維性能を維持し、工業的生産を可能にするためには、ポリエステル纖維におけるポリエステル以外の不純物が多くとも5重量%以下含有していることが必須であり、分別して回収されたポリエスチルボトルを原料とする必要がある。しかしながら食用液体用のボトルは加熱滅菌された液体を封入するため、ボトル口栓部分にはある程度の耐熱性が要求される。このためポリエスチルボトルの口栓部分は異素材を用いることが多く、ポリエスチルボトルを原料とする以上、これらの異素材を除去することは困難である。

#### 【0007】

このように、従来のポリエスチル纖維の耐熱性、強伸度などの纖維物性を維持し、セット性、難燃性に優れた人工毛髪、または、回収されたポリエスチルを用いて形成された、セット性、難燃性に優れた人工毛髪は、いまだ得られていないのが実状である。

【特許文献1】特公昭55-41610号公報

【特許文献2】特公昭53-13479号公報

【特許文献3】特開平11-124732号公報

【特許文献4】特開平3-27105号公報

【特許文献5】特公平3-57990号公報

【特許文献6】特公平1-24913号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明は、前述のごとき従来の問題を解決し、紡糸加工性に優れ、耐熱性、強伸度などの纖維物性を維持し、カール保持力、アイロンセット性に優れた難燃性ポリエスチル系人工毛髪を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ポリエスチルにリン含有難燃剤および／または臭素含有難燃剤とカルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物、イソシアネート化合物のよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を溶融混練して得られる組成物を溶融紡糸することにより、紡糸加工性に優れ、耐熱性、強伸度などの纖維物性を維持し、カール保持力、アイロンセット性に優れた難燃性ポリエスチル系人工毛髪が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、ポリアルキレンテレフタレートおよびポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエスチルの1種以上からなるポリエスチル(A)100重量部に対し、リン含有難燃剤および／または臭素含有難燃剤(B)5～30重量部、カルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物、イソシアネート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物(C)0.05～1.0重量部を溶融混練して得られ、固有粘度が0.5～1.4である組成物から形成された難燃性ポリエスチル系人工毛髪に関する。

#### 【0010】

また、上記難燃性ポリエスチル系人工毛髪は非捲縮生糸状であり、原着されており、単纖維纖度が10～100d texであることが好ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0011】

本発明によると、紡糸加工性に優れ、耐熱性、強伸度などの纖維物性を維持し、カール保持力、アイロンセット性に優れた難燃性ポリエスチル系人工毛髪が得られる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

本発明の難燃性ポリエステル系人工毛髪は、ポリアルキレンテレフタレートおよびポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルの1種以上からなるポリエステル（A）、リン含有難燃剤および／または臭素含有難燃剤（B）、カルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物、イソシアネート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物（C）を溶融混練して得られ、固有粘度が0.5～1.4である組成物を溶融紡糸した纖維である。

## 【0013】

本発明に用いられるポリエステル（A）に含まれるポリアルキレンテレフタレートまたはポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルとしては、たとえばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレートおよび／またはこれらのポリアルキレンテレフタレートを主体とし、少量の共重合成分を含有する共重合ポリエステルが挙げられる。また、使用済みのP E Tボトルをフレーク状にし、再利用することもできる。

## 【0014】

前記主成分とするとは、80モル%以上含有することをいう。

## 【0015】

前記共重合成分としては、たとえばイソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの多価カルボン酸、それらの誘導体、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルなどのスルホン酸塩を含むジカルボン酸、その誘導体、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、4-ヒドロキシ安息香酸、ε-カプロラクトンなどがあげられる。

## 【0016】

前記共重合ポリエステルは、通常、主体となるテレフタル酸および／またはその誘導体（たとえばテレフタル酸メチル）と、アルキレングリコールとの重合体に少量の共重合成分を含有させて反応させることにより製造するのが、安定性、操作の簡便性の点から好ましいが、主体となるテレフタル酸および／またはその誘導体（たとえばテレフタル酸メチル）と、アルキレングリコールとの混合物に、さらに少量の共重合成分であるモノマーまたはオリゴマー成分を含有させたものを重合させることにより製造してもよい。

## 【0017】

前記共重合ポリエステルは、主体となるポリアルキレンテレフタレートの主鎖および／または側鎖に前記共重合成分が重縮合していればよく、共重合の仕方などには特別な限定はない。

## 【0018】

前記ポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルの具体例としては、たとえばポリエチレンテレフタレートを主体とし、ビスフェノールAのエチレングリコールエーテルを共重合したポリエステル、1,4-シクロヘキサンジメタノールを共重合したポリエステル、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルを共重合したポリエステルなどがあげられる。

## 【0019】

前記ポリアルキレンテレフタレートおよび共重合ポリエステルは、1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのうちでは、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、共重合ポリエステル（ポリエチレンテレフタレートを主体とし、ビスフェノールAのエチレングリコールエーテルを共重合したポリエステル、1,4-シクロヘキサンジメタノールを共重合したポリエステル、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルを共重合したポリエス

テルなど)が好ましく、これらは2種以上混合したものも好ましい。

### 【0020】

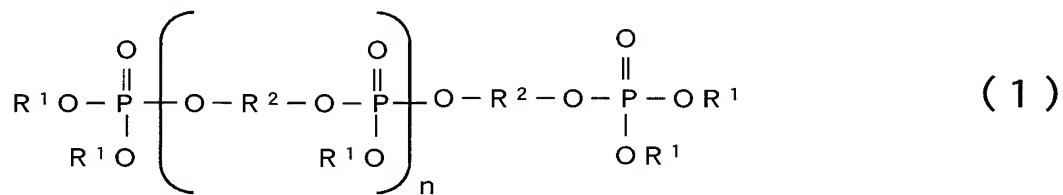
本発明に用いられる(B)成分のリン含有難燃剤には、とくに限定ではなく、一般に用いられているリン含有難燃剤であれば使用することができる。

### 【0021】

(B)成分のリン含有難燃剤としては、ホスフェート系化合物、ホスホネート系化合物、ホスフィネート系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホナイト系化合物、ホスフィナイト系化合物、ホスフィン系化合物、一般式(1)で表される縮合リン酸エステル化合物などが挙げられる。

### 【0022】

#### 【化1】



(式中、 $\text{R}^1$ は1価の芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なっていてもよい、 $\text{R}^2$ は2価の芳香族炭化水素基であり、2個以上含まれる場合、それらは同一であってもよく異なっていてもよい、nは0~15を示す)

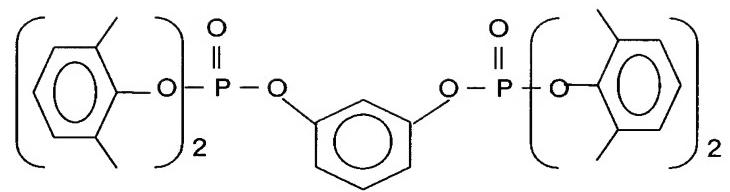
で表わされる縮合リン酸エステル系化合物があげられる。これらは1種で使用してもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

### 【0023】

リン含有難燃剤の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリス(フェニルフェニル)ホスフェート、トリネフチルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、キシリニルジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフィンオキサイド、トリクレジルホスフィンオキサイド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチルなどのほか、レゾルシノールポリフェニルホスフェート、レゾルシノールポリ(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート、ビスフェノールAポリクレジルホスフェート、ハイドロキノンポリ(2,6-キシリル)ホスフェートなどや、式:

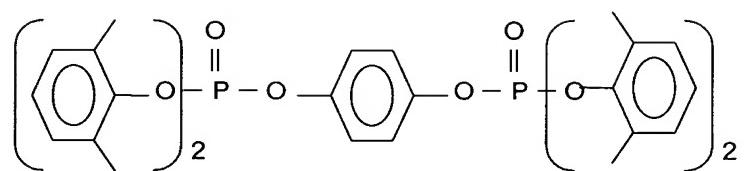
### 【0024】

【化 2】



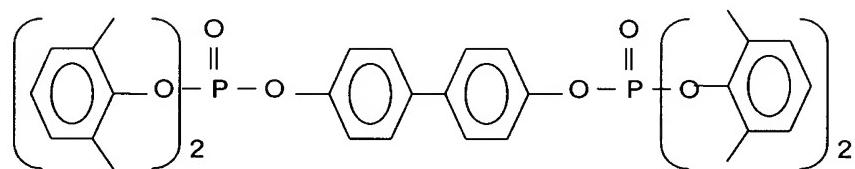
【0 0 2 5】

【化 3】



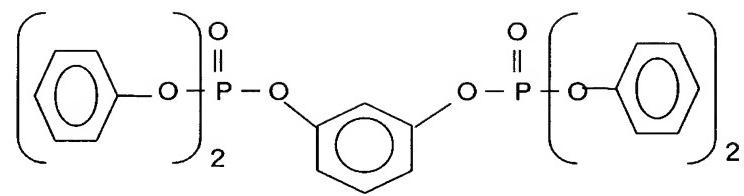
【0 0 2 6】

【化 4】



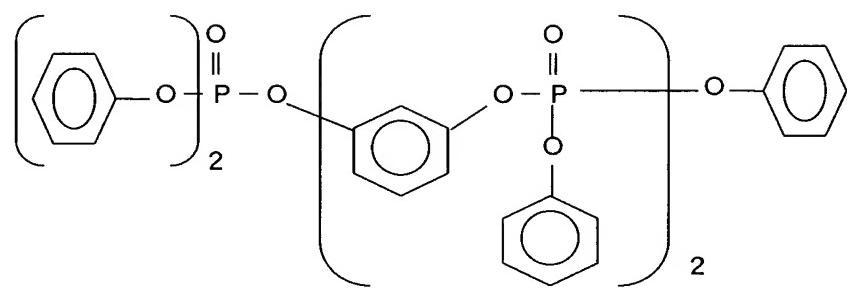
【0 0 2 7】

【化 5】



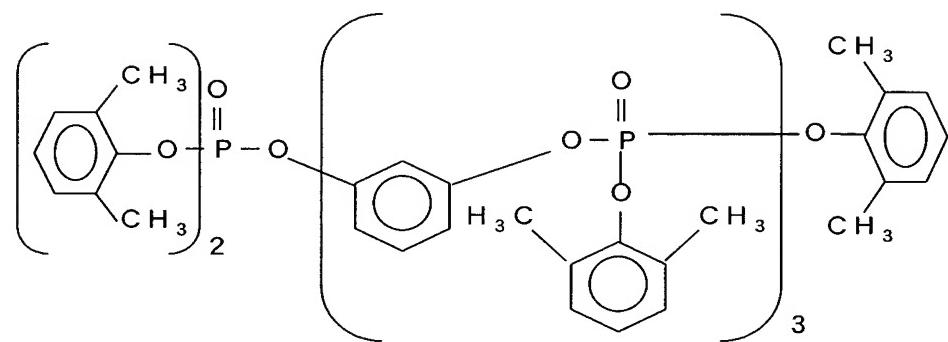
【0 0 2 8】

【化 6】

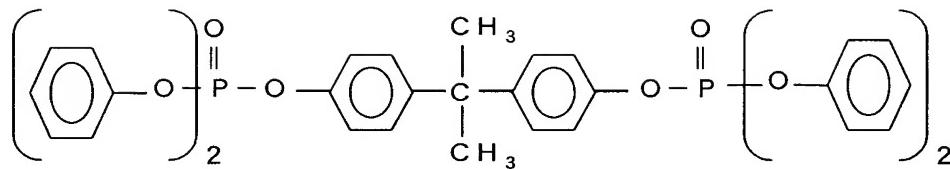


【0 0 2 9】

【化 7】



【0 0 3 0】



で表わされる縮合リン酸エステル系化合物があげられる。

【0031】

これらの中では、一般式(1)で表される縮合リン酸エステル系化合物が好ましい。

【0032】

また、本発明に用いられる(B)成分の臭素含有難燃剤には、とくに限定はなく、一般に用いられている臭素含有難燃剤であれば使用することができる。

【0033】

(B)成分の具体例としては、ペントアブロモトルエン、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニル、デカブロモジフェニルエーテル、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、テトラブロモ無水フタル酸、エチレンビス(テトラブロモフタルイミド)、エチレンビス(ペントアブロモフェニル)、オクタブロモトリメチルフェニルインダン、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートなどの臭素含有リン酸エステル類、臭素化ポリスチレン類、臭素化ポリベンジルアクリレート類、臭素化工ポキシオリゴマー類、臭素化フェノキシ樹脂、臭素化ポリカーボネートオリゴマー類、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2,3-ジブロモプロピルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(アリルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(ヒドロキシエチルエーテル)などのテトラブロモビスフェノールA誘導体、トリス(トリブロモフェノキシ)トリアジンなどの臭素含有トリアジン系化合物、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレートなどの臭素含有イソシアヌル酸系化合物などが挙げられる。これらは1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0034】

これらの中では、臭素含有リン酸エステル系難燃剤、臭素化ポリスチレン系難燃剤、臭素化ベンジルアクリレート系難燃剤、臭素化ポリカーボネート系難燃剤、テトラブロモビスフェノールA誘導体、臭素含有トリアジン系化合物、臭素含有イソシアヌル酸系化合物が好ましい。

【0035】

上記(B)成分の使用量は、(A)成分100重量部に対し、5~30重量部が好ましく、6~25重量部がより好ましく、7~20重量部がさらに好ましい。使用量が5重量部より少ないと難燃効果が得られ難くなり、30重量部より多いと機械的特性、耐熱性、耐ドリップ性が損なわれる。

【0036】

本発明に用いられる(C)成分のカルボジイミド化合物は、分子内に少なくとも2つの(-N=C=N-)で表されるカルボジイミド基を有する化合物であり、特に限定はなく、たとえば、ジフェニルカルボジイミド、ジーシクロヘキシリカルボジイミド、ジーアジメチルフェニルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジオクチルデシリカルボジイミド、ジーオートリイルカルボイジミド、N-トリイル-N'フェニルカ

ルボジイミド、N-トライル-N'ーシクロヘキシルカルボジイミド、ジ-p-トライルカルボジイミド、ジ-p-ニトロフェニルカルボジイミド、ジ-p-アミノフェニルカルボジイミド、ジ-p-ヒドロキシフェニルカルボジイミド、ジ-p-クロルフェニルカルボジイミド、ジ-o-クロルフェニルカルボジイミド、ジ-3,4-ジクロルフェニルカルボジイミド、ジ-2,5-ジクロルフェニルカルボジイミド、p-フェニレンビス-o-トライルカルボジイミド、p-フェニレンビス-ジシクロヘキシルカルボジイミド、p-フェニレンビス-ジ-p-クロルフェニルカルボジイミド、ヘキサメチレンビス-ジシクロヘキシルカルボジイミド、エチレンビス-ジフェニルカルボジイミド、エチレンビス-ジシクロヘキシルカルボジイミドなどのモノ又はジカルボジイミド化合物、ポリ(1,6-ヘキサメチレンカルボジイミド)、ポリ(4,4'-メチレンビスシクロヘキシルカルボジイミド)、ポリ(1,3-シクロヘキシレンカルボジイミド)、ポリ(1,4-シクロヘキシレンカルボジイミド)などのポリカルボジイミド、ポリ(4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(ナフチレンカルボジイミド)、ポリ(p-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(m-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(メチル-ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリエチルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)などの芳香族ポリカルボジイミドなどが挙げられ、市販品としてはバイエル社のスタバクソールI、スタバクソールP(いずれも登録商標)がある。該カルボジイミド化合物は、単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

### 【0037】

本発明に用いられる(C)成分のビスオキサゾリン化合物は、特に限定はなく、たとえば、2,2'-メチレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-エチレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-エチレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-ブロピレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-テトラメチレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-ヘキサメチレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-オクタメチレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-p-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-p-フェニレンビス(4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2,2'-p-フェニレンビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、2,2'-m-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-m-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-m-フェニレンビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、2,2'-o-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-フェニルビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)等を挙げることができる。このようなビスオキサゾリン化合物は、単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

### 【0038】

本発明に用いられる(C)成分のイソシアネートは、脂肪族または芳香族の各種ジイソシアネートが挙げられる。脂肪族ジイソシアネートは、そのアルキレン基が、直鎖構造のものに限らず、分岐構造又は脂環式構造を含んでいるものでもよく、酸素原子を含んでいるものでもよい。また、芳香族ジイソシアネートは、二価の芳香族炭化水素基を分子中に含むものであれば、特に制限されない。脂肪族ジイソシアネートとしては、たとえば、1,3-トリメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,9-ノナメチレンジイソシアネート、1,10-デカメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート-ビウレット体や、2,2',4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロ

ンジイソシアネートや、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネートや、2, 2'-ジエチルエーテルジイソシアネートなどが挙げられる。また、芳香族ジイソシアネートとしては、たとえば、p-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-メチレンジトリレン-4, 4'-ジイソシアネート、トリレンジソシアネートトリメチロールプロパンアダクト、トリフェニルメタントリイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリイソシアネートフェニルチオホスフエト等が挙げられる。このようなイソシアネート化合物は、単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

#### 【0039】

前記(C)成分の使用量は、前記(A)成分100重量部に対して0.05~10重量部、好ましくは0.1~8重量部、更に好ましくは、0.2~6重量部である。使用量が0.05重量部未満の場合、流動性低下やブリード抑制に対して効果が小さく、10重量部を超えた場合、難燃性ポリエステル系人工毛髪の難燃性や機械的強度が低下する。

#### 【0040】

本発明の(A)、(B)および(C)成分を溶融混練して得られる組成物は、(C)成分の使用量を調整し、固有粘度を0.5~1.4にすることで、良好な紡糸加工性が得られる。固有粘度としては、0.5~1.4が好ましく、さらには0.6~1.2であるのが好ましい。固有粘度が0.5未満の場合、得られる纖維の機械的強度が低下する傾向が生じ、1.4をこえると、分子量の増大に伴い溶融粘度が高くなり、溶融紡糸が困難になったり、纖度が不均一になる傾向が生じる。

#### 【0041】

本発明に使用するポリエステル系組成物は、たとえば、(A)、(B)および(C)成分をドライブレンドした後、種々の一般的な混練機を用いて溶融混練することにより製造することができる。

#### 【0042】

前記混練機の例としては、たとえば一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリー・ミキサー、ニーダーなどがあげられる。これらのうちでは、二軸押出機が、混練度の調整、操作の簡便性の点から好ましい。

#### 【0043】

本発明のポリエステル系人工毛髪は、前記ポリエステル系組成物を通常の溶融紡糸法で溶融紡糸することにより製造することができる。

#### 【0044】

すなわち、たとえば、押出機、ギアポンプ、口金などの温度を270~310℃とし、溶融紡糸し、紡出糸条を加熱筒に通過させたのち、ガラス転移点以下に冷却し、50~5000m/minの速度で引き取ることにより紡出糸条が得られる。また、紡出糸条を冷却用の水を入れた水槽で冷却し、纖度のコントロールを行なうことも可能である。加熱筒の温度や長さ、冷却風の温度や吹付量、冷却水槽の温度、冷却時間、引取速度は、吐出量および口金の孔数によって適宜調整することができる。

#### 【0045】

得られた紡出糸条は熱延伸されるが、延伸は紡出糸条を一旦巻き取ってから延伸する2工程法および巻き取ることなく連続して延伸する直接紡糸延伸法のいずれの方法によてもよい。熱延伸は、1段延伸法または2段以上の多段延伸法で行なわれる。熱延伸における加熱手段としては、加熱ローラ、ヒートプレート、スチームジェット装置、温水槽などを使用することができ、これらを適宜併用することもできる。

#### 【0046】

本発明のポリエステル系人工毛髪には、必要に応じて、耐熱剤、光安定剤、螢光剤、酸

化防止剤、静電防止剤、顔料、可塑剤、潤滑剤などの各種添加剤を含有させることができる。顔料を含有させることにより、原着纖維を得ることができる。

#### 【0047】

このようにして得られる本発明のポリエステル系人工毛髪は、非捲縮生糸状の纖維であり、その纖度は、通常、10～100d tex、さらには20～90d texであるのが、人工毛髪に適している。また、人工毛髪としては、160～200℃で美容熱器具（ヘアーアイロン）が使用できる耐熱性を有しており、着火しにくく、自己消火性を有していることが好ましい。

#### 【0048】

本発明のポリエステル系人工毛髪が原着されている場合、そのまま使用することができるが、原着されていない場合、通常のポリエステル系纖維と同様の条件で染色することができる。

#### 【0049】

染色に使用される顔料、染料、助剤などとしては、耐候性および難燃性のよいものが好ましい。

#### 【0050】

本発明のポリエステル系人工毛髪は、美容熱器具（ヘアーアイロン）を用いたカールセット性に優れ、カールの保持性にも優れる。また、纖維表面の凹凸により、適度に艶消されており、人工毛髪として使用することができる。さらに、纖維表面処理剤、柔軟剤などの油剤を使用し、触感、風合を付与して、より人毛に近づけることができる。

#### 【0051】

また、本発明の難燃性ポリエステル系人工毛髪は、モダアクリル纖維、ポリ塩化ビニル纖維、ナイロン纖維など、他の人工毛髪素材と併用してもよいし、人毛と併用してもよい。

### 【実施例】

#### 【0052】

つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0053】

なお、特性値の測定法は、以下のとおりである。

#### 【0054】

（ポリエステルの固有粘度）

フェノールとテトラクロロエタンとの等重量混合物を溶媒とし、濃度0.5g/dlの溶液についてウベロー型粘度管を用いて25℃における相対粘度を測定し、下記式より固有粘度を算出した。

#### 【0055】

#### 【数1】

$$\begin{aligned} [\eta] &= \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{rel}}{C} - 1 \right) / C \\ &= \lim_{C \rightarrow 0} \left( \eta - \eta_0 \right) / \eta_0 C \end{aligned}$$

（式中、 $\eta$ は溶液の粘度、 $\eta_0$ は溶媒の粘度、 $\eta_{rel}$ は相対粘度、 $\eta_{sp}$ は比粘度、 $[\eta]$ は固有粘度、Cは溶液の濃度である。）

（強度および伸度）

インテスコ社製、INTESCO Model 1201型を用いて、フィラメントの引張強伸度を測定した。長さ40mmのフィラメント1本をとり、フィラメントの両端10mmを、接着剤を糊付けした両面テープを貼り付けた台紙（薄紙）で挟み、一晩風乾させて、長さ20mmの試料を作製した。試験機に試料を装着し、温度24℃、湿度80%以下、荷重1/30g F×繊度（デニール）、引張速度20mm/分で試験を行ない、強伸度を測定した。同じ条件で試験を10回繰り返し、平均値をフィラメントの強伸度とした。  
(耐熱性)

耐熱性評価の指標として、セイコー電子工業（株）製SSC5200H熱分析TMA/SS150Cを用いて、フィラメントの熱収縮率を測定した。長さ10mmのフィラメント10本をとり、5.55mg/dtexの荷重をかけ、昇温速度3℃/分で30~280℃の範囲での熱収縮率を測定した。

(難燃性)

繊度約500dtexのフィラメントを150mmの長さに切り、0.7gを束ね、一方の端をクランプで挟んでスタンドに固定して垂直に垂らす。有効長120mmの固定したフィラメントに20mmの炎を3秒間接炎させ、燃焼させて評価した。

### 【0056】

—燃焼性—

- ◎：残炎時間が0秒（着火しない）
- ：残炎時間が3秒未満
- △：残炎時間が3~10秒
- ×：残炎時間が10秒以上

—耐ドリップ性—

- ◎：ドリップ数が0
- ：ドリップ数が5以下
- △：ドリップ数が6~10秒
- ×：ドリップ数が11以上

(カールセット性)

蓑毛にしたフィラメントを32mmΦのパイプに捲きつけ、120℃、相対湿度100%で60分間のスチーム加工条件でカールセットし、室温で60分間エイジングしたのちに、カールしたフィラメントの一端を固定し釣り下げ、カールの状態を目視評価した。これをカールの付きやすさの指標とし、長さが短く、形良くカールが付いているものが好ましい。

### 【0057】

- ：形良くカールが付いている
- △：若干カールが伸びている
- ×：カールが伸びて、形が崩れている

(アイロンセット性)

ヘアーアイロンによるカールセットのしやすさ、カール形状の保持性の指標である。フィラメントを180℃に加熱したヘアーアイロンにかるく挟み、3回扱き予熱した。このときのフィラメント間の融着、櫛通り、フィラメントの縮れ、糸切れを目視評価する。つぎに、予熱したフィラメントをヘアーアイロンに捲きつけ、10秒間保持し、アイロンを引き抜く。このときの抜きやすさ（ロッドアウト性）、抜いたときのカールの保持性を目視評価した。

(実施例1~8)

表1に示す比率の組成物を、水分量100ppm以下に乾燥し、着色用ポリエステルペレットPESM6100 BLACK（大日精化工業（株）製、カーボンブラック含有量30%、ポリエステルは（A）成分に含まれる）2部を添加してドライブレンドし、二軸押出機に供給し、280℃で溶融混練し、ペレット化したのちに、水分量100ppm以下に乾燥させた。ついで、溶融紡糸機を用いて280℃でノズル径0.5mmの丸ノズルを40孔有する紡糸口金より溶融ポリマーを吐出し、20℃の冷却風により空冷し、10

0 m／分の速度で巻き取って未延伸糸を得た。得られた未延伸糸に対し、85℃に加熱したヒートロールを用いて4倍に延伸し、200℃に加熱したヒートロールを用いて熱処理を行い、30m／分の速度で巻き取り、単纖維纖度が50 d tex前後のポリエステル系纖維（マルチフィラメント）を得た。

### 【0058】

【表1】

		実施例								比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
(A)	EFG-10 <sup>*1</sup>	100	100	100	100	100	100			100	
	回収P E T フレーク <sup>*2</sup>							100	100		100
(B)	P X - 2 0 2 <sup>*3</sup>	15	15	15				15		15	15
	S R - T 5 0 0 0 <sup>*4</sup>				12	12	12		12		
(C)	スタバクソールP <sup>*5</sup>	4			2				4		
	2,2-(1,3-フェニレン)-ビス (2-メタゾーリン)		1			0.5		2			
	p-フェニレンジイソシアネート			0.5			0.3				

\*1：ポリエチレンテレフタレート、IV0.60、カネボウ合纖（株）製

\*2：回収P E T ボトルを洗浄後、フレーク状に粉碎したもの、IV0.65

\*3：縮合リン酸エステル、大八化学工業（株）製

\*4：臭素化エポキシ系難燃剤、阪本薬品工業（株）製

\*5：芳香族ポリカルボジイミド、バイエル社製

得られた纖維を用いて、強伸度、熱収縮率、難燃性、カール保持力、アイロンセット性を評価した結果を表2に示す。

### 【0059】

【表2】

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
組成物の固有粘度 (IV)		0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73
紡糸加工性		○	○	○	○	○	○	○	○
纖度 (d tex)		50	51	52	49	52	50	52	50
強度 (c N/d tex)		2.5	2.4	2.2	2.8	2.7	2.5	2.4	2.6
伸度 (%)		58	61	65	54	58	60	52	53
180℃での熱収縮率 (%)		2.5	2.2	2.3	2.3	1.9	2.2	2.4	2.4
難燃性	燃焼性	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐ドリップ性	○	○	○	○	○	○	○	○
カールセット性		○	○	○	○	○	○	○	○
(180℃)	融着	○	○	○	○	○	○	○	○
	縮れ/糸切れ	○	○	○	○	○	○	○	○
	ロッドアウト	○	○	△	○	○	○	○	○
	セット性	○	○	○	○	○	○	○	○

### （比較例1および2）

表1に示す比率の組成物を、水分量100 ppm以下に乾燥し、実施例と同様にして、単纖維纖度が50 d tex前後のポリエステル系纖維（マルチフィラメント）を得た。

### 【0060】

得られた纖維を用いて、強伸度、熱収縮率、難燃性、カール保持力、アイロンセット性

を評価した結果を表3に示す。

【0061】

【表3】

		比較例	
		1	2
組成物の固有粘度 (IV)		0.73	0.73
紡糸加工性		△	×
纖度 (d tex)		4.9	4.8
強度 (cN/d tex)		1.8	1.5
伸度 (%)		69	72
180°Cでの熱収縮率 (%)		4.1	4.6
難燃性	燃焼性	△	△
	耐ドリップ性	×	×
カールセット性		△	△
アイロンセット (180°C)	融着	○	○
	縮れ/糸切れ	○	○
	ロッドアウト	×	×
	セット性	△	△

表2および表3に示したように、比較例に対し、実施例では、耐熱性、カール保持力、アイロンセット性などに優れ、さらに、カルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物、イソシアネート化合物を使用することで、固有粘度を調整でき、優れた紡糸加工性を有することが確認された。したがって、今回のカルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物、イソシアネート化合物を使用した人工毛髪は、従来の人工毛髪に比べ、ポリエステルの機械的特性、熱的特性を維持したまま、耐熱性、アイロンセット性などが改善された人工毛髪として有効に用いることが可能となることを確認した。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】

紡糸加工性に優れ、耐熱性、強伸度などの纖維物性を維持し、カール保持力、アイロンセット性に優れた難燃性ポリエステル系人工毛髪を提供する。

【解決手段】

ポリエステルにリン含有難燃剤および／または臭素含有難燃剤とカルボジイミド化合物、ビスオキサゾリン化合物、イソシアネート化合物のよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を溶融混練して得られる組成物を溶融紡糸することにより、紡糸加工性に優れ、耐熱性、強伸度などの纖維物性を維持し、カール保持力、アイロンセット性に優れた難燃性ポリエステル系人工毛髪が得られる。

【選択図】 なし

出願人履歴

000000941

19900827

新規登録

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

鐘淵化学工業株式会社

000000941

20040901

名称変更

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

株式会社カネカ